

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3423990 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:

~~C23F 7/00~~

②1 Aktenzeichen: P 34 23 990.1
②2 Anmeldetag: 29. 6. 84
④3 Offenlegungstag: 31. 1. 85

DE 3423990 A1

(IPC 4: C23C 22/48)

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
19.07.83 US 514569

⑦1 Anmelder:
Omi International Corp., Warren, Mich., US

⑦4 Vertreter:
Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graalfs, E.,
Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Wehnert, W., Dipl.-Ing.,
8000 München; Döring, W., Dipl.-Wirtsch.-Ing.,
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Crotty, David E., Highland Park, Mich., US

⑤4 Peroxidfreie Chrom(III)-Passivierungslösung und Verfahren zum Passivieren von Substraten mit dieser Lösung

Die wäßrige saure peroxidfreie Lösung enthält Chrom(III)-
ionen, Wasserstoffionen zur Erzielung eines pH-Werts von
etwa 1,2 bis etwa 2,5, Nitrationen als das wesentliche Oxi-
dationsmittel in einer Menge, die ausreicht, die hydratisierten
Chrom(III)-ionen zu aktivieren, um einen Chromatfilm auf
dem Substrat zu bilden, und mindestens ein weiteres Metall-
ion aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Man-
gan, Aluminium, Lanthan, Cer, Lanthanidengemische sowie
Gemische davon in einer Menge, die die Bildung des Chro-
mat-Passivierungsfilms aktiviert. Die Lösung kann wahlfrei
zusätzlich kontrollierte Mengen von Sulfationen, Halogenio-
nen, organische Carbonsäuren, eine Silicatverbindung und
ein oder ein Gemisch von Netzmitteln enthalten, um die Ei-
genschaften des Passivierungsfilms noch zu verbessern.

Cr (III)

DE 3423990 A1

BEST AVAILABLE COPY

HAUCK, SCHMITZ, GRAALFS, WEHNERT, DÖRING
HAMBURG MÜNCHEN DÜSSELDORF

3423990

PATENTANWÄLTE · NEUER WALL 41 · 2000 HAMBURG 30

OMI International Corporation
21441 Hoover Road
Warren, Michigan 48089/USADipl.-Phys. W. SCHMITZ · Dipl.-Ing. E. GRAALFS
Neuer Wall 41 · 2000 Hamburg 30
Telefon + Telecopier (040) 36 67 55
Telex 0211760 Input dDipl.-Ing. H. HAUCK · Dipl.-Ing. W. WEHNERT
Mozartstraße 23 · 8000 München 2
Telefon + Telecopier (089) 53 02 38
Telex 05216553 pamu dDr.-Ing. W. DÖRING
K.-Wilhelm-Ring 41 · 4000 Düsseldorf 11
Telefon (0211) 57 50 27

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT / PLEASE REPLY TO: HAMBURG. 26. Juni 1984

Peroxidfreie Chrom(III)-Passivierungs-
lösung und Verfahren zum Passivieren von
Substraten mit dieser LösungA n s p r ü c h e

1. Wäßrige saure peroxidfreie Lösung für die Behandlung empfindlicher Metallsubstrate zur Verleihung eines Chrom-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Bestandteile enthält: Chromionen, die im wesentlichen vollständig im dreiwertigen Zustand vorliegen; Wasserstoffionen zur Erzielung eines sauren pH-Wertes; Nitrationen als das wesentliche Oxidationsmittel in einer Menge, die ausreicht, die hydratisierten Chrom(III)-Ionen zu aktivieren, so daß sie einen Chromatfilm auf dem Substrat bilden; und mindestens ein

.../2

zusätzliches Metallion aus der Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Cer, Lanthanidengemische sowie Gemische davon in einer Menge, die ausreicht, die Bildung des Chromat-Passivierungsfilms wirksam zu aktivieren.

2. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Chrom(III)-ionen in einer Menge von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung enthält.
3. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Chrom(III)-ionen in einer Menge von etwa 0,2 bis etwa 4 g/l enthält.
4. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Chrom(III)-ionen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 2 g/l enthält.
5. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,2 bis etwa 2,5 hat.
6. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,5 bis etwa 1,8 hat.
7. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Nitrationen in einer Menge von etwa 0,5 g/l bis zur Sättigung enthält.

8. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Nitrationen in einer Menge von etwa 5 bis etwa 50 g/l enthält.
9. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das zusätzliche Metallion in einer Menge von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l enthält.
10. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das zusätzliche Metallion in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l enthält.
11. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Sulfationen in einer Menge bis zu etwa 15 g/l enthält.
12. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Sulfationen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 5 g/l enthält.
13. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Halogenionen in einer Menge bis zu etwa 2 g/l enthält.
14. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Halogenionen in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l enthält.

15. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine organische Carbonsäure in einer Menge bis zu etwa 4 g/l enthält.
16. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein badlösliches und badverträgliches Silikat in einer Menge bis zu etwa 5 g/l, berechnet auf SiO_2 , enthält.
17. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein badlösliches und verträgliches Netzmittel in einer Menge bis zu etwa 1 g/l enthält.
18. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein badlösliches und verträgliches Netzmittel in einer Menge von etwa 50 bis etwa 100 mg/l enthält.
19. Verfahren zur Behandlung eines empfindlichen Metallsubstrats, um ihm einen Chromat-Passivierungsfilm zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat mit einer wäßrigen sauren peroxidfreien Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 bei einer Temperatur im Bereich von etwa 4 bis etwa 65 °C eine zur Bildung eines Passivierungsfilms darauf ausreichende Zeit in Kontakt bringt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Lösung kontrolliert, so daß sie im Bereich von etwa 21 bis etwa 32 °C liegt.

Wäßrige saure Chrom-Passivierungslösungen finden industriell weitverbreitet Verwendung, um die Korrosionsbeständigkeit und das Aussehen verschiedener empfindlicher Metalloberflächen, einschließlich Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen und dergleichen zu verbessern. Derartige Passivierungslösungen können dahingehend kontrolliert werden, daß sie einen gelben oder einen blauglänzenden Überzug auf der Oberfläche geben, wovon der letztere einen Chromdecküberzug vortäuscht.

Die Chrom-Passivierungslösungen enthielten gewöhnlich Chrom(VI)-ionen, doch sind diese in den letzten Jahren durch Chrom(III)-ionen ersetzt worden, weil Chrom(III)-ionen enthaltende Abwässer einfacher und wirksamer behandelt werden können. Obwohl anfänglich die Chrom(III)-Passivierungslösungen weniger wirksam waren als die üblichen Chrom(VI)-Passivierungszusammensetzungen, ist man durch Forschung und Entwicklung zu Chrom(III)-Passivierungszusammensetzungen gelangt, die annehmbare Passivierungsfilme auf einer Vielzahl von empfindlichen Metallsubstraten geben. Typisch für solche Verfahren sind die, die in den nachstehend aufgeführten US-PS der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung beschrieben sind: 4 359 345, 4 359 346, 4 359 347, 4 359 348, 4 349 392 und 4 367 099; die Lehren dieser PS sind, soweit ihr Inhalt zum Gegen-

stand der vorliegenden Anmeldung relevant ist, durch ihre Nennung in diese Beschreibung aufgenommen. Beispiele für weitere bekannte Zusammensetzungen und Verfahren zur Behandlung von Zink- und Zinklegierungs-Oberflächen sind solche, die offenbart sind in: den US-PS 2 393 663, 2 559 878, 3 090 710, 3 553 034, 3 755 018, 3 795 549, 3 843 430, 3 880 772, 3 932 198, 4 126 490, 4 171 231 und 4 263 059, der GB-PS 586 517 und 1 461 244 und der DE-PS 2 526 832.

Chrompassivierungslösungen der Arten, wie sie industriell verwendet werden und in den vorstehend genannten PS beschrieben sind, enthalten konstant Oxidationsmittel vom Peroxidtyp, insbesondere Wasserstoffperoxid, als einen notwendigen Bestandteil um akzeptable Passivierungsfilme zu erzeugen. Ein ständiges Problem, das mit derartigen Passivierungslösungen vom Peroxidtyp verbunden ist, ist eine hohe Verbrauchsrate und ein relativ schneller Verlust an dem Peroxid-Oxidationsmittel, was häufiges Ergänzen und, wegen des schnellen pH-Wert-Anstiegs, eine sorgfältige Kontrolle und Einstellung desselben erforderlich machen. Der Peroxidverbrauch beruht z.T. auf dem Vorhandensein von verschiedenen aktivierenden Metallionen in der Lösung sowie von verunreinigenden Metallionen, wie Zink, Cadmium und Eisen z.B., die durch Lösen des Metalls von den Substraten, die behandelt werden, eingeführt wer-

den und die dazu neigen, die Zersetzung des Oxidationsmittels zu katalysieren. Das häufige Nachdosieren von Wasserstoffperoxid ist nicht nur zeitraubend, sondern auch verhältnismäßig kostspielig. Eine solche Erschöpfung der Lösung an Peroxid-Oxidationsmittel tritt auch ein, wenn das Bad über Nacht oder über das Wochenende zwischen den Schichten außer Betrieb ist.

Das Aufkommen der Schnellbehandlung von Metalloberflächen, wie z.B. Zink, bei welchem die wäßrige saure Chrom-Passivierungslösung auf die Metalloberfläche für kurze Zeiten, wie 1 bis 10 Sekunden aufgesprüht wird, hat das Problem weiter verschärft, weil der Verlust an Peroxid-Bestandteil bei Sprühauftrag weiter steigt; außerdem werden durch Verflüchtigung und Verunreinigung der umgebenden Atmosphäre unzulässige Arbeitsplatzbedingungen geschaffen. Schnell-Tauch-Aufbringung, bei welcher Passivierungslösungsstrahlen gegen die zu behandelnde Oberfläche gerichtet sind, resultieren auch in einem übermäßigen Verlust an Peroxid-Oxidationsmittel.

Beim Bearbeiten von Werkstücken, denen Öffnungen einge-
arbeitet sind, die nicht mit einem Überzug versehen sind
oder auf denen kein Metall, wie z.B. Zink, galvanisch
abgeschieden worden ist, wofür Rohre ein Beispiel sind,
verursacht Tauchen in eine Chrompassivierungslösung vom

Peroxidtyp ein schnelles Rosten des Inneren des Rohres innerhalb von nur einigen Sekunden, so daß Rostflecke entstehen und Peroxid-Oxidationsmittel im Lauf seiner Reaktion mit dem freiliegenden Eisenmetall auf der Innenseite des Rohres übermäßig stark verbraucht wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Chrom(III)-Passivierungslösung zu schaffen, die ein Oxidationsmittel enthält, das nicht vom Peroxidtyp ist, relativ wenig flüchtig und wirtschaftlich ist, keine die Umwelt belastenden Dämpfe entwickelt und in Schnellpassivierungsverfahren verwendet werden kann, ohne daß ein unerwünschter Verlust an Oxidationsmittel eintritt; die Lösung soll zum Passivieren von Werkstücken, die blanke Eisen- oder Stahl-Oberflächen haben, wie Rohre, verwendet werden können und selbst dazu dienen, die blanken Oberflächen zu passivieren statt schnell zu oxidieren. Darüber hinaus soll ein Verfahren zur Verwendung der Lösung in einfacher, wirtschaftlicher und leicht kontrollierbarer Weise angegeben werden.

Die Aufgabe wird durch die Lösung des Anspruches 1 und das Verfahren des Anspruchs 19 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Zusammenfassung der Erfindung:

Die Vorteile, zu denen die Erfindung führt, werden vom Zusammensetzungsaspekt aus erreicht durch eine wäßrige saure Chrom-Passivierungslösung, die enthält: Chromionen, die praktisch vollständig im dreiwertigen Zustand vorliegen, in einer Menge von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung; Wasserstoffionen zur Erzielung eines pH-Wertes von etwa 1,2 bis etwa 2,5; Nitrationen als das wesentliche Oxidationsmittel in einer Menge, die ausreicht, die hydratisierten Chrom(III)-Ionen zu aktivieren, so daß sie einen Chromatfilm auf dem zu behandelnden Substrat bilden; und mindestens ein zusätzliches Metallion aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Cer und Lanthanidengemische, sowie Gemische davon, in einer Menge, die ausreicht, das Bad zu aktivieren und einen Chrom-Passivierungsfilm von dem gewünschten Aussehen auf dem behandelten Substrat zu bilden. Die Lösung kann wahlfrei, was aber bevorzugt wird, noch enthalten: Halogenionen, um dem Überzug zusätzlich Härte zu verleihen; eine badlösliche und verträgliche Silikat-Verbindung in einer Menge, die dem Passivierungsfilm verbesserte Korrosionsbeständigkeit und Härte verleiht; eine badlösliche und verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge, die dem Passivierungsfilm Anfangshärte und Klarheit verleiht; sowie ein Netzmittel, wie Blancol N von GAF Corporation, das ist ein Kondensationsprodukt von einem Alkylnaphthalin-

sulfonat und Formaldehyd. Außerdem hat sich Dequest 2010, ein Phosphonat von Monsanto, als vorteilhaft erwiesen, um Klärung des Filmes zu bewirken, wenn ein gealtertes Bad mit merklichen Mengen Eisen- und Zinkionen verunreinigt worden ist.

Gemäß den Verfahrensaspekten der Erfindung wird ein empfindliches Metallsubstrat mit einer wässrigen Behandlungslösung vorstehend angegebener Zusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 4 bis etwa 65 °C, vorzugsweise von etwa 21 bis etwa 32 °C eine Zeit, die typischerweise im Bereich von einer Sekunde bis etwa einer Minute oder darüber liegt, in Kontakt gehalten, um den gewünschten Passivierungsüberzug darauf zu bilden. Das passivierte Substrat kann dann direkt nach dem Herausnehmen aus dem Bad getrocknet werden oder, wenn gewünscht, kann es, vorzugsweise nach einer Zwischenspülung mit Wasser, einer abschließenden Spülung mit einer verdünnten wässrigen Silikatlösung gewöhnlich bei einer Temperatur von etwa 10 bis 65 °C in einer Zeit im Bereich von gewöhnlich etwa einer Sekunde bis einer Minute oder darüber unterworfen werden, um die Eigenschaften des Films noch weiter zu verbessern, wonach die Oberfläche an der Luft getrocknet wird.

Weitere Merkmale der Erfindung und Vorteile, zu denen sie führt, werden aus der nun folgenden Beschreibung bevor-

zugter Ausführungsformen hervorgehen.

Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen:

Die Erfindung ist insbesondere anwendbar, aber nicht beschränkt, auf die Behandlung von Zinküberzügen, die aus cyanidhaltigen und alkalischen und sauren cyanidfreien Bädern galvanisch abgeschieden worden sind, um dem behandelten Substrat verbesserte Korrosionsbeständigkeit und ein dekoratives Aussehen zu verleihen. Besonders zufriedenstellende Ergebnisse werden auf dekorativen Zinküberzügen vom glänzenden oder halbgänzenden Typ erhalten, obwohl auch gute Effekte auf Zink- und Zinklegierungssubstraten, wie verzinkten Substraten, Zinkspritzgußteilen und Substraten aus Cadmium oder Legierungen, die überwiegend aus Cadmium bestehen, erhalten werden. Es ist auch festgestellt worden, daß gute Ergebnisse bei der Passivierungsbehandlung von Oberflächen aus Aluminium, Aluminiumlegierung, Magnesium und Magnesiumlegierung erhalten werden. Gute Ergebnisse sind ebenfalls bei der Behandlung von Werkstücken mit freien Oberflächen aus Eisenmetall, z.B. Stahl, erhalten worden, wobei eine Passivierung der freien Oberflächen gleichzeitig mit der Behandlung der mit Überzug, z.B. einem Zinküberzug versehenen Oberfläche stattfindet. Demgemäß ist die Erfindung in ihrem weitesten Sinn auf die Behandlung von Metalloberflächen gerichtet, die gegenüber der Bildung eines Passivierungsfilms empfäng-

lich sind, wenn sie mit der wäßrigen sauren Lösung nach der Erfindung und unter den weiter unten offenbarten Verfahrensparametern in Kontakt gebracht werden.

Nach den Zusammensetzungsaspekten der Erfindung enthält die Behandlungslösung als wesentliche Bestandteile Chromionen, die weitgehend vollständig im dreiwertigen Zustand vorliegen, Wasserstoffionen zur Erzielung eines pH-Werts im Bereich von etwa 1,2 bis etwa 2,5, Nitrationen als das wesentliche Oxidationsmittel in einer Menge, die die Aktivierung des hydratisierten Chrom(III)- bewirkt, um einen Chromatfilm auf der Oberfläche, die behandelt wird, zu bilden; mindestens ein weiteres Metallion aus der Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Cer und Lanthanidengemische der seltenen Erd-Metalle sowie Gemische davon in einer Menge, die bewirkt, daß dem gelatinösen Chromatfilm integrale Härte verliehen wird, und wahlfrei, aber bevorzugt, Sulfationen, Halogenionen, ein oder mehrere verträgliche Netzmittel, eine badlösliche und verträgliche Silikatverbindung, sowie lösliche und verträgliche organische Carbonsäuren als Härtebildner.

Die dreiwertigen Chromionen können in Form irgendeines badlöslichen und verträglichen Salzes eingeführt werden, wie Chromsulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Chrom-Alaun $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2]$, Chromchlorid, CrCl_3 ,

Chrombromid, CrBr_3 , Chromfluorid, CrF_3 , Chromnitrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, und dergleichen. Die Chrom(III)-ionen können auch durch Reduktion einer Chrom(VI)-haltigen Lösung, vorzugsweise mit Schwefeldioxid oder Hydrogensulfit eingeführt werden, wobei ein Gemisch von Chrom(III)-ionen und Sulfatverbindungen entsteht. Ein Material der vorstehenden Art, das sich als besonders geeignet zur Verwendung bei der praktischen Durchführung der Erfindung erwiesen hat, ist Chrometan von der British Chromium.

Die Konzentration der Chrom(III)-ionen in der Behandlungslösung kann im Bereich von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung liegen; Konzentrationen von etwa 0,2 bis etwa 4 g/l werden bevorzugt. Typischerweise enthält ein Bad etwa 0,5 bis etwa 2 g/l Chrom(III)-ionen.

Das Behandlungsbad enthält Wasserstoffionen in einer Menge, die einen pH-Wert von etwa 1,2 bis etwa 2,5 liefert. Eine Wasserstoffionenkonzentration im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 1,8 wird für die Erzeugung klarer bis schwachblauer Passivierungsfilme bevorzugt. Das Ansäuern des Betriebsbades zum gewünschten pH-Wert kann mit einer Vielzahl von Mineralsäuren und organischen Säuren vorgenommen werden, wie Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und dergleichen. Vorzugsweise wird die pH-Einstellung mit Salpetersäure und/oder Schwefelsäure vorgenommen, womit

gleichzeitig die erwünschten Nitrationen und Sulfationen in das Bad eingeführt werden. Es ist festgestellt worden, daß die Anwesenheit von Sulfationen die gewünschte Passivierung des Substrats begünstigt. Die Sulfationen können durch Zugabe von Schwefelsäure und/oder Alkalimetall- oder Ammonium-Sulfat sowie als Metallsalze der anderen Badbestandteile eingeführt werden. Im allgemeinen reicht die Sulfationenkonzentration bis zu etwa 15 g/l, bevorzugt werden Mengen von etwa 0,5 bis etwa 5 g/l.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Bades sind die Nitrationen als das Haupt-Oxidationsmittel. Die Nitrationen können in Form von Salpetersäure, Alkali- und Ammonium-Nitrat sowie als Nitrate der im Bad vorliegenden Metallionen eingeführt werden. Wenn gewünscht, können zusätzliche Oxidationsmittel in kleinen Mengen eingearbeitet werden, doch werden die Nitrationen selbst bevorzugt. Die Nitrationen können in Konzentrationen von etwa 0,5 g/l bis zur Sättigung im Bad vorliegenden, bevorzugt wird eine Menge von etwa 5 bis etwa 50 g/l. Der bestimmte Konzentrationsbereich der Nitrationen wird in gewissem Ausmaß von der Menge anwesender Chrom(III)-ionen sowie der anderen Badbestandteile und schließlich von den Verfahrensparametern vorgeschrieben. Bei den sogenannten "high-speed"-Verfahren sind höhere Konzentrationen der aktiven Bestandteile erforderlich, um die Bildung eines

adäquaten Passivierungsfilms in relativ kurzer Zeit, wie eine Sekunde bis 10 Sekunden, zu bewirken. Bei konventionellen Passivierungsverfahren dagegen können Zeitperioden von etwa 10 Sekunden bis etwa 1 Minute angewendet werden, wobei die aktiven Bestandteile in entsprechend niedrigeren Konzentrationen verwendet werden können.

Ein weiterer wesentlicher Badbestandteil ist mindestens ein weiteres Metallion aus der Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Cer, Lanthanidengemische sowie Gemische davon. Die vorstehend aufgeführten Metallionen oder Gemische von Metallionen werden gewöhnlich in Form badlöslicher oder verträglicher Metallsalze eingeführt, einschließlich der Sulfate, Nitrate, Halogenide und dergleichen. Aus wirtschaftlichen Gründen werden Lanthanionen nicht in Form einer reinen Lanthanverbindung eingesetzt, sondern als ein Gemisch von Salzen der Metalle der Lanthanidenreihe (nachstehend mit "Lanthanid-Gemisch" bezeichnet), welches Lanthanverbindungen als überwiegenden Bestandteil enthält. Ein im Handel erhältliches Lanthanidgemisch, das zur Verwendung bei der praktischen Durchführung der Erfindung geeignet ist, ist Lanthanum - Rare Earth Chloride, Product Code 5240 von Molycorp Inc. of White Plains, New York. Dieses Produkt hat die allgemeine Formel $\text{La-RECl}_3(6\text{H}_2\text{O})$ und ist als eine etwa 55 bis 60 %ige Lösung (Gewichtsprozent Feststoff)

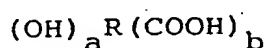
erhältlich. Die Lösung wird aus einem Konzentrat von Oxiden Seltener Erden hergestellt, das ein Minimum von 46 Gew.-% Gesamt-REO enthält, bestehend aus: etwa 60 % Lanthanoxid (La_2O_3), 21,5 % Neodymoxid (Nd_2O_3), 10 % Ceroxid (CeO_2), 7,5 % Praseodymoxid (Pr_6O_{11}) und 1 % anderer REO. Die Anwesenheit solch anderer Seltener Erdmetalle in der Lösung scheint sich bei den niedrigen Konzentrationen, in welchen sie anwesend sind, nicht schädlich auszuwirken und sie können zur Aktivierung der Behandlungslösung zur Bildung des Passivierungsfilms beitragen.

Die Konzentration der zusätzlichen Metallionen wird im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l kontrolliert. Zwar können solche Metallionen in Konzentrationen über 1 g/l, wie bis zu etwa 10 g/l eingesetzt werden, doch führt die Verwendung solch hoher Konzentrationen zu stumpfen Filmen eines gelben Farbtons, statt zu den gewünschten klaren oder schwachblauen Filmen. Deshalb sind die hohen Konzentrationen vom Standpunkt des Aussehens her unzweckmäßig.

Als einen weiteren wahlfreien, aber bevorzugten Bestandteil enthält das Bad Halogenionen, einschließlich Chlorid-, Bromid- und Fluorid-ionen, welche, wie gefunden wurde, die Härte des Passivierungsfilms auf dem behandelten Substrat

erhöhen. Die Halogenionen oder Gemische davon können in einfacher Weise in Form irgendeines Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes sowie eines Salzes der vorstehend aufgeführten Metallionen eingeführt werden. Die Gesamthalogenionen-Konzentration im Bad kann normalerweise bis zu etwa 2 g/l betragen; typisch sind Konzentrationen von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l.

Wahlfrei aber bevorzugt enthält das Bad eine organische Carbonsäure der nachstehend aufgeführten Strukturformel:



in der bedeuten:

a eine ganze Zahl von 0 bis 6;

b eine ganze Zahl von 1 bis 3; und

R: Alkyl, Alkenyl oder Aryl mit 1 bis 6

C-Atomen;

sowie die badlöslichen und verträglichen Salze der Säure.

Die badlösliche und verträgliche Carbonsäure oder deren Salz kann in einer Menge vorliegen, die dem abgeschiedenen gelatinösen Chromatfilm erhöhte Klarheit und Anfangshärte verleiht. Die besondere Konzentration oder der Konzentrationsbereich des Klärungs-Härtungs-Mittels, wenn angewendet, variiert, abhängig vom Molekulargewicht der einge-

setzten Säure und/oder ihrem Metallsalz, wobei mit zunehmendem Molekulargewicht höhere Konzentrationen erforderlich sind um gleichwertige Wirkung zu erhalten. Die für die Erzielung optimaler Klarheit und Härte erforderliche besondere Konzentration wird in gewissem Ausmaß auch von der Konzentration des Silikat und der anderen im Bad vorliegenden Metallionen mitbestimmt, wobei mit steigender Metallionenkonzentration höhere Konzentrationen einzusetzen sind. Im allgemeinen kann das Additiv organische Carbonsäure oder Metallsalz davon in Mengen bis zu etwa 4,0 g/l eingesetzt werden, typisch sind Mengen im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1,0 g/l.

Das Carbonsäure-Additiv kann als die organische Säure selbst oder als irgendein badlösliches und verträgliches Metallsalz, einschließlich die Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze und Salze der besonderen zusätzlich im Bad vorliegenden Metallionen in das Bad eingeführt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird dieses Additiv gewöhnlich in Form der Säure selbst oder deren Natrium- oder Kaliumsalz eingesetzt.

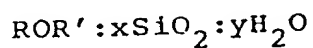
Als besonders geeignete organische Carbonsäuren, die unter die weiter oben gebrachte allgemeine Formel fallen, haben sich erwiesen: Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glukonsäure, Weinsäure und Zitronensäure, wovon

Bernsteinsäure und deren Salze als besonders wirksam befunden wurden.

Ein wahlfreier, aber bevorzugter Bestandteil des Behandlungsbades ist eine Silikatverbindung, die in einer Menge vorliegt, daß sie dem Passivierungsfilm auf dem behandelten Substrat verbesserten Korrosionsschutz und Härte gibt. Die Silikatverbindung ist ein badlösliches und verträgliches anorganisches oder organisches Silikat oder ein Gemisch solcher Verbindungen und liegt in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 g/l, berechnet auf SiO_2 , vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l vor. Wenn anorganische Silikate verwendet werden, sind Konzentrationen über etwa 2 g/l im Behandlungsbad wegen der Neigung des Silikats mit den im Bad vorliegenden Metallionen unter den sauren Bedingungen feinflockige Niederschläge zu bilden, welche zur Instabilität des Bades beitragen, unzweckmäßig. Andererseits geben organische Silikate dem Bad Stabilität und werden zur Bildung von Aufbereitungs- und Nachfüllkonzentraten wegen der verbesserten Stabilität und längeren Lebensdauer bevorzugt.

Anorganische Silikate, die für die praktische Durchführung der Erfindung geeignet sind, schließen Alkalimetall- und Ammonium-Silikate ein. Aus wirtschaftlichen Gründen werden Natriumsilikat $[\text{Na}_2\text{O}(\text{xSiO}_2) (\text{x}=1-4)]$ und Kaliumsilikat

$[K_2O(ySiO_2) (y=1-5)]$ bevorzugt. Organische Silikate, die ebenfalls mit zufriedenstellendem Ergebnis verwendet werden können, schließen ein: Tetramethylammonium-Silikat, Phenyltrimethylammonium-Silikat, -Disilikat und -Trisilikat, und Benzyltrimethylammonium-Silikat und -Disilikat. Solche Silikate, die den Zwecken der Erfindung entgegenkommen, können durch die nachstehende allgemeine Formel wiedergegeben werden



in der bedeuten: R ein quaternärer Ammoniumrest, der mit vier organischen Gruppen substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Alkyl, Alkylen, Alkanol, Aryl, Alkylaryl oder Gemischen davon; R' entweder R oder Wasserstoff; x eine Zahl von 1 bis 3 und y 0 bis 15.

Derartige wasserlösliche organische Silikate, ihre Herstellung und ihre Eigenschaften sind in der Literatur vollständig beschrieben, z.B. von Merrill und Spencer, "Some Quaternary Ammonium Silicates" in the Journal of Physical and Colloid Chemistry, 55, 187 (1951). Ähnliche Silikate einschließlich typischer Synthesen dafür sind in der US-PS 3 993 548 offenbart. Der Inhalt dieser beiden Druckschriften ist durch ihre Nennung hierin aufgenommen.

Die Verwendung einer kleinen wirksamen Menge eines der verschiedenen badverträglichen Netzmittel bringt ebenfalls gute Ergebnisse hinsichtlich der Natur des abgechiedenen Passivierungsfilms. Wenn ein Netzmittel verwendet wird, kann es in Mengen bis zu etwa 1 g/l eingesetzt werden, bevorzugt werden Mengen im Bereich von etwa 50 bis etwa 100 mg/l. Für die Verwendung in dem Behandlungsbad geeignete Netzmittel schließen ein: aliphatische Fluorocarbon-Sulfonate, von der Firma 3M unter dem Namen Fluorad im Handel erhältlich, z.B. Fluorad FC 98; dies ist ein nichtschäumendes Netzmittel und seine Verwendung in einer Menge von etwa 100 mg/l verbessert die Farbe und die Härte des Passivierungsfilms. Eine zweite Klasse geeigneter Netzmittel ist die Klasse der Sulfo-derivate der Succinate. Ein Beispiel für diese Klasse ist Aerosol MA-80, das ist ein Dihexylester des Natriumsalzes der Sulfobernsteinsäure, im Handel von der American Cyanamid Company erhältlich. Eine dritte Klasse geeigneter Netzmittel ist die der Sulfonate des Naphthalins, die geradkettige Alkyl-naphthalinsulfonate sind, wie z.B. Petro Ba von Petrochemical Company.

Besonders günstige Ergebnisse werden bei Verwendung von polymeren Netzmitteln erhalten, wie die badlöslichen Salze sulfatierter Alkylphenoxi-poly-(ethylen-oxi-ethanol), wie Alipal CO433 z.B.; sulfoniertes Alkyl-naphthalin, wie

Nekal BX78 sowie badlösliche und verträgliche Salze sulfonierter Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate, wie Blanco N. 1-Hydroxi-ethyliden-1,1-diphosphonat (Dequest 2010), in Mengen bis zu etwa 1 g/l eingesetzt, hat sich als besonders gutes Mittel zum Klären des Passivierungsfilms aus gealterten Bädern erwiesen, die merkliche Mengen verunreinigender Zink- und Eisenionen enthielten, welche z.B. durch Lösen von den Zink- und Eisenoberflächen der Gegenstände, die behandelt worden sind, in das Bad gelangt sind.

Gemäß den Verfahrensaspekten der Erfindung wird ein Chrom(III)-Bad, wie vorstehend beschrieben, auf ein Substrat durch Sprühen, Tauchen, Überfluten oder dergleichen aufgebracht. Die Behandlungslösung kann bei einer Temperatur im Bereich von etwa 4 bis etwa 65 °C, vorzugsweise von etwa 21 bis etwa 32 °C aufgebracht werden. Die Zeit, mit der das Substrat mit der Lösung in Kontakt ist, kann im Bereich von etwa 1 Sekunde bis etwa 1 Minute oder länger liegen. Bei den herkömmlichen Passivierungsverfahren liegen die Kontaktzeiten, während der das Werkstück in der wässrigen sauren Lösung getaucht ist, im Bereich von etwa 10 Sekunden bis etwa 1 Minute, abhängig von der gewünschten Filmdicke, der geforderten Aufbereitung (the amount of cleaning) des Substrats und der Produktionsgeschwindigkeit der Werkstücke. Die be-

-stimmte Kontaktzeit, die zur Erreichung des gewünschten Passivierungsfilms erforderlich ist, wird durch den pH-Wert bestimmt. Im allgemeinen erfordert ein pH-Wert von etwa 1,5 normalerweise etwa 10 bis 20 Sekunden, um einen Passivierungsfilm herzustellen, der von zufriedenstellender Farbe und von gutem Korrosionsschutz ist. Andererseits macht ein pH-Wert von etwa 2,5 eine Kontaktzeit von etwa 35 bis etwa 50 Sekunden erforderlich, um zu einem ähnlichen Film zu gelangen.

Bei den Hochgeschwindigkeits-Passivierungsverfahren der üblichen Arten, die zur Behandlung von Spulenstahl, Draht und Rohren in einem kontinuierlichen Verfahren angewendet werden, muß die Passivierung im Hinblick auf den schnellen Durchlauf der Werkstücke durch den Passivierungsabschnitt in wenigen Sekunden bewirkt werden. Kontaktzeiten von nur etwa 1 bis etwa 10 Sekunden sind wirtschaftlich möglich und die wäßrige Lösung wird durch Sprühen oder Bedüsen unter hoher Geschwindigkeit sowie durch Tauchen aufgebracht, um gleichmäßigen Kontakt zu erzielen. Im Hinblick auf die kürzere zur Verfügung stehende Zeit wird die Konzentration der aktiven Bestandteile erhöht, um in der kürzeren Zeit eine vergleichbare Passivierungsfilmabscheidung zu erhalten.

Am Schluß der Passivierungsbehandlung wird der Gegenstand herausgezogen und getrocknet, z.B. mittels warmer in Umlauf geführter Luft. Es ist auch in Betracht zu ziehen, die Werkstücke ein oder mehrere Male mit Wasser zu spülen, um restliche Passivierungslösung von den Oberflächen zu entfernen, wonach die Substrate mit einer verdünnten Silikat-Nachspüllösung einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 65 °C für die Dauer von etwa 1 Sekunde bis 1 Minute oder länger in Kontakt gebracht werden kann. Derartige verdünnte Silikat-Spüllösungen enthalten als ihre wesentlichen Bestandteile mindestens eine badlösliche und verträgliche anorganische oder organische Silikatverbindung des gleichen Typs wie vorstehend in Verbindung mit den Silikaten, die zur Verwendung in der wäßrigen sauren Passivierungslösung als geeignet beschrieben worden sind. Die Silikatverbindung kann in einer Menge von 1 bis zu etwa 40 g/l, vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 g/l, berechnet auf SiO_2 , vorliegen. Das mit Silikat nachgespülte Substrat kann nach Entfernen aus der Spüllösung getrocknet werden, z.B. mit in Umlauf geführter Warmluft.

Um die Erfindung noch näher zu verdeutlichen, werden die nachstehenden Beispiele gebracht, auf die die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist.

Beispiel 1

Ein Chrom(III)-Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat A" wurde hergestellt unter Bildung einer wäßrigen Lösung, die enthielt: 30 g/l Chrom(III)-ionen, eingeführt als Chromsulfat, 30 g/l Zitronensäure, 90 g/l Natriumnitrat, 11 g/l Nickelionen, eingeführt als Nickelsulfat, und 30 g/l eines Netzmittels, nämlich ein polymeres Alkyl-naphthalinsulfonat (Blancol N von GAF). Ein zweites wäßriges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat B" wurde durch Lösen von 600 g/l Natriumnitrat in Wasser hergestellt.

Die vorstehenden Konzentrate waren geeignet, um durch Zumischen von Wasser die Betriebsbäder der nachstehenden Beispiele herzustellen.

Beispiel 2

Ein Betriebsbad, das für die Bildung eines Passivierungsüberzugs unter üblichen Betriebsbedingungen, einschließlich Kontaktzeiten im Bereich von 10 bis 60 Sekunden geeignet war, wurde durch Mischen von 0,5 bis etwa 3 Vol.-% des Konzentrats A mit etwa 1 bis etwa 3 Vol.-% des Konzentrats B in Wasser unter Bildung einer Reihe von Testlösungen hergestellt. Der pH-Wert der Betriebslösung wurde mit Salpetersäure auf einen Wert in einem Bereich von etwa

1,5 bis etwa 2,5 eingestellt. Das Betriebsbad wurde mit Testplatten aus Stahl, die mit einem aus einem cyanidfreien sauren Zinkglanzbad abgeschiedenen Zinküberzug versehen waren, bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 32 °C unter Bewegung mittels Luft oder mittels mechanischer Mittel in Kontakt gebracht. Außerdem wurden Betriebslösungen der vorstehenden Zusammensetzungen zum Passivieren von in Trommelgalvanisierapparaten verzinkten Befestigungsmitteln, verschiedenen im Gestell verzinkten Preßteilen und langen verzinkten Gewindestiften unter den Bedingungen, wie sie in der Industrie angewendet werden, benutzt.

In jedem Fall wurde ein Chrompassivierungsfilm erhalten, der klar, hart und tiefblau war.

Es ist zu bemerken, daß die Passivierungsbehandlung wie üblich nach der Verzinkung oder galvanischen Abscheidung eines anderen Metalls vorgenommen worden ist und die für die Passivierungsbehandlung zur Verfügung stehende Zeit wurde weitgehend durch den Maschinenzyklus und die Gangfolge der durch den Passivierungsabschnitt des Verfahrens hindurchgehenden Werkstücke bestimmt. Um die gewünschte Reinigung der Werkstücke vor dem Galvanisieren und die gewünschte Dicke des galvanisch abgeschiedenen Überzugs zu erreichen, treten daher Änderungen in der für die an-

schließende Passivierungsbehandlung der galvanisierten Werkstücke zur Verfügung stehenden Zeit auf. Eine Anpassung daran ist durch Einstellung des pH-Wertes der Aktivierungslösung möglich, so daß die geeignete Farbe und der gewünschte Korrosionsschutz innerhalb des bestimmten zur Verfügung stehenden Zeitbereichs erzielt wird. Wenn z.B. Kontaktzeiten von etwa 10 bis etwa 20 Sekunden zur Verfügung stehen, wird der pH-Wert vorzugsweise auf etwa 1,5 eingestellt. Wenn mehr Zeit, z.B. von etwa 35 bis etwa 50 Sekunden zur Verfügung steht, gibt ein pH-Wert von etwa 2,5 gleichwertige Ergebnisse.

Beispiel 3

Es wurde eine saure Passivierungslösung, die für Schnellaufbringung geeignet ist, durch Mischen von etwa 5 bis etwa 10 Vol.-% Konzentrat A und etwa 3 bis etwa 10 Vol.-% Konzentrat B des Beispiels 1 in Wasser hergestellt. Es wurde eine Reihe von Betriebsbädern bereitet und der pH-Wert mit Salpetersäure im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2 eingestellt. Die Passivierungslösung wurde in einem Temperaturbereich von etwa 21 bis etwa 32 °C kontrolliert.

Lösungen des vorstehend beschriebenen Typs waren zur Verwendung unter sogenannten Schnellabscheidungsbedingungen, "high-speed conditions", geeignet und wurden in Reihe mit Verfahren zur galvanischen Beschichtung von

Stahlspulen, Streifen, Drähten und Rohren in kontinuierlicher Weise verwendet. Unter solchen Bedingungen standen Kontaktzeiten von nur etwa 1 bis etwa 10 Sekunden für die Erzielung einer geeigneten Passivierungsbehandlung zur Verfügung. Die Passivierungslösung kann mittels Sprühen unter hohem Druck oder durch Tauchen des Streifens oder durchlaufenden Gegenstandes in die Lösung, durch welche er schnell vom Einlaß zum Auslaß hindurchgeführt wird, aufgebracht werden.

Unter den vorstehend angegebenen Zusammensetzungs- und Betriebsparametern wurden verzinkte Werkstücke unter nachgeahmten, in der Technik angewandten Schnellabscheidungsbedingungen mit einem harten, klaren, blauglänzenden Passivierungsfilm versehen.

Beispiel 4.

Es wurde ein wäßriges saures Betriebsbad durch Bereitung einer wäßrigen Lösung, die 2 Vol.-% Konzentrat A und 3 Vol.-% Konzentrat B, wie in Beispiel 1 beschrieben, enthielt, hergestellt und auf eine Temperatur von 24 °C gehalten. Der pH-Wert der Lösung wurde auf verschiedene Werte mittels Salpetersäure eingestellt. Es wurden Testplatten und Werkstücke, die aus einer sauren Lösung verzinkt worden waren, unter Verwendung der vorstehend angegebenen Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten und in

verschiedenen Zeiten nach dem üblichen Tauchverfahren und Bewegung mittels Luft sowie nach dem Trommelverfahren passiviert.

Die behandelten Gegenstände wurden einem Salzspraytest mit 5 %iger Salzlösung auf Weißkorrosion, "white corrosion", unterzogen. Ein pH-Wert von 1,5 und eine Behandlungszeit von etwa 10 bis etwa 20 Sekunden in den vorstehenden Tests wurde sowohl für im Gestell behandelte Platten als auch für in der Trommel überzogene Werkstücke als optimal befunden. Ein pH-Wert von etwa 1,7 bis etwa 2 bei einer Behandlungszeit von etwa 15 bis etwa 25 Sekunden wurden für die vorstehenden Zusammensetzungs- und Verfahrensparameter als optimal befunden. Bei einem pH-Wert von 2 bis etwa 2,5 wurde in Kontaktzeiten von etwa 25 bis etwa 40 Sekunden optimaler Schutz erreicht. In jedem Fall, Testplatten, die im Gestell behandelt worden waren, hatten eine 5 %-Salzspray-Resistenz im Bereich von etwa 16 bis 24 Stunden, während in der Trommel behandelte Teststücke eine 5 %-Salzspray-Resistenz von etwa 8 bis etwa 16 Stunden hatten.

Beispiel 5

Wäßrige saure Betriebslösungen für die Schnellbehandlung von Werkstücken wurden hergestellt durch Bildung von wäßrigen Lösungen, die 10 Vol.-% Konzentrat A und unter-

schiedliche Mengen Konzentrat B im Bereich von etwa 2 bis etwa 10 Vol.-% enthielten. Die Einstellung des pH auf verschiedene Werte wurde durch Zugabe von Salpetersäure bewirkt.

Stahltestplatten einer Größe von 10,15 x 15,25 cm, die in einem sauren Sulfat-Glanzzinkbad verzinkt worden waren, wurden mit Passivierungslösungen unter kontrollierten unterschiedlichen pH-Werten, Behandlungszeiten und verschiedenen Mengen Konzentrat B behandelt. Die Tests wurden unter Bedingungen durchgeführt, die den Durchgang von verzinktem Spulenmaterial oder verzinktem Streifenmaterial durch einen Lösungstank mit einer linearen Geschwindigkeit von etwa 45,7 bis 61 m/min nachahmten. Dies wurde erreicht durch Verwendung eines Behälters mit einer darin eingetauchten Zelle, in die eine Düsenanordnung eingebaut war, welche einen nach unten gerichteten Lösungsstrom mit einer Geschwindigkeit von 94,6 l/min auf eine in die Zelle gehängte stationäre Platte bewirkte. Die behandelten Testplatten wurden einem Salzspraytest mit 5 %iger Salzlösung auf Weißkorrosion unterzogen. Die Ergebnisse, die bei den verschiedenen Bedingungen und Konzentrationen erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

<u>pH</u>	<u>Behandlungs- zeit, s</u>	<u>Konzentrat B Vol.-%</u>	<u>Korrosion 5 % Salz-Spray, h.</u>
1,5	2 - 4	2 - 3	8 - 10
1,5	2 - 4	6 - 10	20 - 24
1,8-2,0	5 - 10	2 - 3	8 - 10
1,8-2,0	5 - 10	6 - 10	20 - 24

Beispiel 6

Es wurde eine Betriebslösung hergestellt durch Bilden einer wäßrigen Lösung, die 2 Vol.-% Konzentrat A und 3 Vol.-% Konzentrat B des Beispiels 1 enthielt und die mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von etwa 2 eingestellt war. Das Betriebsbad wurde in vier separate Proben unterteilt und jeder Probe unterschiedliche Mengen Eisenionen in Verbindung mit 3 g/l Zinkionen zugegeben, um ein gealtertes Bad der Technik, das mit Zink- und Eisenionen nach längerem Gebrauch verunreinigt ist, nachzuahmen. Testplatten, die in einem sauren Bad verzinkt worden waren, wurden in jedes Probedad etwa 20 s lang eingetaucht und der resultierende Passivierungsfilm begutachtet. Zwei der Probedäder war das Klärungsmittel Dequest 2010 zugefügt worden. Die Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, zeigen den Vorteil, der durch Verwendung dieses Additivs in Gegenwart hoher Verunreinigung durch Eisen erzielt wird.

Tabelle 2

<u>Fe-Ionen, ppm</u>	<u>Zn-Ionen, g/l</u>	<u>Dequest g/l</u>	<u>Aussehen</u>
25-50	3	0	annehmbar blau
25-50	3	0,1 - 0,4	annehmbar blau
150	3	0	trüb, wolkig
150	3	0,1 - 0,4	annehmbar blau

Beispiel 7

Es wurde ein pulverförmiges trockenes Konzentrat hergestellt, das enthielt: 54 Gew.-% Chromsulfat (Chrometan), 2 Gew.-% Netzmittel (Alipal CO433), 3 Gew.-% Netzmittel (Nekal BX78), 10 Gew.-% Zitronensäure, 20 Gew.-% Natrium-metasilicat und 10 Gew.-% Nickelsulfat-hexahydrat.

Es wurde eine Arbeitslösung durch Lösen von 15 g/l des trockenen Konzentrats in Wasser und Zufügen von 50 g/l Natriumnitrat hergestellt. Die Arbeitslösung wurde mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von etwa 1,7 bis etwa 2 eingestellt.

Testplatten wurden in einem sauren Zinkchloridbad galvanisch verzinkt, mit Wasser gespült und danach für 15 bis 20 Sekunden in die von Hand bewegte Arbeitslösung getaucht. Danach wurden die Platten mit Wasser gespült und mittels

Heißluft getrocknet. Die Begutachtung der Testplatten zeigte, daß sich ein klarer blauer Passivierungsfilm auf der Zinkoberfläche gebildet hatte, ähnlich dem, wie er in den Beispielen 2, 3 und 4 erhalten wurde.

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen sind bevorzugt. Selbstverständlich sind viele verschiedene Abwandlungen, Änderungen und Abweichungen daran möglich, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox

THIS PAGE BLANK (USPTO)